

5

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 666 349 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 95100427.4

51 Int. Cl.⁶: **D04H 1/64**

22 Anmeldetag: 13.01.95

30 Priorität: 26.01.94 DE 4402187

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.08.95 Patentblatt 95/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: **Neubach, Werner, Dipl.-Ing.**
Lindenberger Strasse 9
D-67067 Ludwigshafen (DE)

54 **Trägervliese aus synthetischen Fasern und deren Herstellung.**

57 Die Erfindung betrifft Vliese und daraus hergestellte Abdeckungsmaterialien, die besonders reißfest und dimensionsstabil sind, und Verfahren zu deren Herstellung.

EP 0 666 349 A1

Die Erfindung betrifft Vliese und daraus hergestellte Abdeckungsmaterialien, die besonders reißfest und dimensionsstabil sind, und Verfahren zu deren Herstellung.

Aus Polymeren hergestellte Spinnvliese und aus synthetischen Fasern oder Mineralfasern hergestellte Faservliese sind an sich bekannt. Die aus den Fasern hergestellten Vliese werden zuerst einer mechanischen Behandlung zur Verfilzung bzw. mechanischen Vorverfestigung der Fasern unterzogen. Die Vorverfestigung erfolgt über einen Vernadelungsprozeß, eine Kalandrierbehandlung oder bei aus verschiedenen synthetischen Fasern hergestellten Vliesen über eine Wärmebehandlung zum Anschmelzen der Fasern. Anschließend werden diese so behandelten Vliese mit vernetzbaren Polymerisaten getränkt, um nach Trocknung und Vernetzung der Polymerisate den Vliesen die gewünschte Festigkeit zu geben. Vliese, die in einem zusätzlichen Verfahrensschritt beschichtet worden sind, bezeichnet man auch als Trägervliese. Sie finden in vielen technischen Bereichen Verwendung.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 916 316 ist bekannt, Vliese mit einer Bindemittelmischung aus Latex und Kieselsäuresol herzustellen. Dadurch wird die Migration des Latexmaterials beim Trocknen vermindert, und die erhaltenen Vliese weisen gute Eigenschaften auf. Die Bindemittelmischung wird bevorzugt bei der Herstellung von Papier, non-woven-Material und Latexfarbe eingesetzt.

Die deutsche Offenlegungsschrift 3 001 075 beschreibt den Zusatz von Kieselsäuresol als Füllmaterial zu einem Latex, ohne daß es dadurch zu einer erhöhten Kreibung auf der Oberfläche des mit dieser Mischung hergestellten Nadelvliestepichs kommt.

In DE-A 4 031 240 werden Glasfasern zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit und Lagerfähigkeit mit wäßrigen Lösungen auf Kieselsolbasis vor der Vliesherstellung beschichtet.

Die bisher hergestellten Vliese aus Polymeren und aus synthetischen oder Mineralfasern, die mit Polymeren oder Harzen verfestigt sind, werden großtechnisch eingesetzt, insbesondere als Trägermaterialien für Abdeckungen. Die Anforderungen bezüglich Festigkeit und Dimensionsstabilität bei Belastung und Temperatureinwirkung an die Vliese sind hoch, so daß besonders darauf geachtet wurde, daß der Faseraufbau des Vlieses, die Vorverfestigung und die chemische Endverfestigung optimal und aufeinander abgestimmt sind. Trotz dieser Maßnahmen ist jedoch die Dimensionsstabilität bei Belastung und Temperatureinwirkung noch ungenügend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Vliese zur Verfügung zu stellen, die auch

unter extremer Belastung und Temperatureinwirkung ausreichend dimensionsstabil sind, so daß sie im Bereich der Abdeckungsmaterialien wie z.B. Dachbahnen, Dichtungsmaterialien eingesetzt werden können.

Diese Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäßen dimensionsstabilen Vliese gelöst werden, wobei die übrigen Eigenschaften der Vliese, wie z.B. Reißfestigkeit und -dehnung nicht negativ beeinflusst werden.

Gegenstand der Erfindung sind Vliese aus synthetischen Fasern sowie vernetztem Polymerisat und SiO_2 im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3, bevorzugt 2:1 bis 1:2 oder Melaminharz und SiO_2 im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 1:1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinnvliesen oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharze zu einem Vlies mit anschließender Trocknung, wobei die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymerisate oder Melaminharze Kieselsäuresol in einer Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu SiO_2 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO_2 10:1 bis 1:1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen Vliese können als Dichtungsmaterialien beispielsweise im Dammbau oder für Deponien verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Trägervliese aus den erfindungsgemäßen Vliesen mit einer Beschichtung aus Bitumen oder PVC-Plastisol.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trägervliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinn- oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharzen und anschließende Trocknung, wobei die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles der Polymerisate oder Melaminharze Kieselsäuresol in einer solchen Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu SiO_2 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO_2 10:1 bis 1:1 beträgt, und nach der Verarbeitung das Vlies mit Bitumen oder PVC-Plastisol bei Temperaturen von 160 bis 230 °C beschichtet wird.

Die erfindungsgemäßen Trägervliese werden bevorzugt als Abdeckungsmaterialien, wie z.B.

Dachbahnen und Dichtungsmaterialien für Dämme und Deponien verwendet. Durch die hohe Dimensionsstabilität können diese Materialien unter extremen Wetterbedingungen, wie insbesondere großen Temperaturschwankungen, eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden als synthetische Fasern Polyamidfasern (Nylonfasern), Polyolefinfasern oder bevorzugt Polyesterfasern, besonders bevorzugt Polyesterfasern auf Basis p-Terephthalsäure und Ethylenglykol eingesetzt.

Mineralfasern, z.B. Glasfasern können ebenfalls eingesetzt werden.

Wäßrige Dispersionen vernetzbarer Polymerisate auf Basis von Styrolbutadien oder Acrylat und verschiedenen Vernetzungskomponenten oder wäßrige Lösungen von modifizierten Melaminharzen sind bevorzugt. Die als Binder eingesetzten vernetzbaren Polymerisate müssen duroplastische Eigenschaften haben. Das duroplastische Verhalten des Binders wird durch Auswahl geeigneter Monomeren oder durch Einbau von Vernetzungskomponenten in den Polymerisaten erreicht. Besonders bevorzugt sind daher Co- und Terpolymerisate aus Acrylsäureestern, Acrylamiden und Acrylnitril sowie Styrol und Butadien. Zur Erzielung der Wasserlöslichkeit sind die Melaminharze üblicherweise durch einkondensierte Amidosulfonsäure, Caprolactam oder Diethylenglykol modifiziert.

Um eine vollständige Vernetzung der Polymere unter üblichen Trocknungsbedingungen zu erreichen, werden den Polymerdispersionen bevorzugt Säuren oder latente Säurespender und den Melaminharzlösungen bevorzugt katalytisch wirksame pH-neutrale Salze oder latente Säurespender zugesetzt.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von oder teilweisen Ersatz der Polymerisate/Melaminharze durch Kieselsäuresol wird die Dimensionsstabilität des Vlieses bzw. des Abdeckungsmaterials sowohl bei Belastung als auch bei gleichzeitiger, erhöhter Temperatureinwirkung deutlich verbessert, wobei die übrigen Eigenschaften gleich bleiben bzw. teilweise auch verbessert werden.

Bei den hohen Mengen an zugesetztem SiO_2 war es überraschend, daß die Vernetzung der Polymerisate nicht beeinträchtigt wird. Auch führt der SiO_2 -Zusatz nicht wie erwartet zu einer Versprödung oder Verhärtung der Vliese im Vergleich zu Vliesen ohne SiO_2 -Zusatz. Die Zugfestigkeiten und Lösungsmittelbeständigkeiten entsprechen denen ohne SiO_2 -Zusatz.

Bevorzugt werden die Fasern und das Bindemittel in einem Gewichtsverhältnis Faser:Bindemittel (trocken) von 10:0,1 bis 10:3,5, besonders bevorzugt von 10:0,5 bis 10:2,5 eingesetzt.

Für die Herstellung der Abdeckungsmaterialien werden bevorzugt 0,5 bis 3,5 kg/m² an Beschich-

tungsmaterial aufgetragen.

Die bevorzugt eingesetzten Kieselsäuresole sind kolloide Lösungen von amorphem Siliziumdioxid in Wasser, die auch als Siliziumdioxidsol oder Kieselsole bezeichnet werden. Das Siliziumdioxid liegt dabei in Form von überwiegend kugelförmigen und an der Oberfläche hydroxilierten Partikeln vor. Der Partikeldurchmesser der Kolloidteilchen beträgt 1-100 nm, wobei die zur Teilchengröße korrelierende spezifische BET-Oberfläche (bestimmt nach der Methode von G.N.Sears, Analytical Chemistry Vol. 28, N. 12, 1981-1983, Dezember 1956), 50-1000 m²/g beträgt.

Die alkalisch stabilisierten Kieselsäuresole besitzen einen schwach alkalischen pH-Wert und enthalten als Alkalisierungsmittel geringe Mengen Na_2O , K_2O , Li_2O oder Ammoniak bzw. Alkali- oder Ammoniumaluminat. Kieselsäuresole können aber auch als semistabile kolloide Lösungen schwach sauer sein. Ferner ist es möglich, durch Beschichtung mit $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ kationisch eingestellte Kieselsäuresole einzusetzen.

Die Konzentrationen der Kieselsäuresole liegen bevorzugt bei 5 bis 60 Gew.-% SiO_2 , insbesondere bei 15 bis 50 Gew.-% SiO_2 .

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

200 Teile einer 50%igen Polymerdispersion auf Basis Butylacrylat und Acrylnitril mit einer Vernetzungskomponente und 330 Teile Levasil® 300/30 % (anionisches Kieselöl, 300 m²/g spezifische BET-Oberfläche, 30 Gew.-% SiO_2) werden gemischt (Gewichtsverhältnis Polymer: SiO_2 von 1:1). Die Mischung wird mit Wasser auf einen Gesamtstoffgehalt von ca. 20 Gew.-% verdünnt. Mit Oxalsäure wird auf pH 3 bis 4 angesäuert.

Ein Polyester-Spinnvlies auf Basis p-Terephthalsäure und Ethylenglykol von ca. 150 g/m² wird durch einen Vernadelungsprozeß vorverfestigt.

Anschließend wird dieses Vlies in die o.g. Mischung getaucht und danach auf eine Feuchtheitsaufnahme von 150 g/m² (20 % Feststoff bezogen auf trockenes Vlies) abgequetscht. Es wird bei 150 bis 160 °C getrocknet.

Levasil®-Kieselsäuresol, Produkt der Bayer AG, Leverkusen

Beispiel 2

200 Teile eines Butadien/Styrol-Latex mit einem Butadien/Styrol-Verhältnis von 1:1,05 und mit einer Vernetzungskomponente auf Basis eines Methylolacrylamids werden mit 178 Teilen Levasil® 100 / 45 % (anionisches Kieselöl, 100 m²/g spez. Oberfläche, 45 Gew.-% SiO_2) vermischt und mit

Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20 % verdünnt. 1,5 g Ammoniumsulfat werden in Wasser gelöst und der Mischung zugesetzt. Unter Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz (Natriumdodecylbenzolsulfonat) wird die Mischung verschäumt. Der Schaum wird auf ein Spinnvlies, hergestellt aus Polyesterendlosfäden, von ca. 170 g/m², das vorher durch Kalandern vorverfestigt wurde, so aufgetragen, daß nach Abdrücken und Absaugen ein Naßauftrag von ca. 170 g/m² auf dem Vlies verbleibt. Es wird bei 150 bis 180 °C getrocknet.

Beispiel 3

200 Teile einer 50%igen wäßrigen Lösung eines modifizierten Melaminharzes werden mit 100 Teilen Levasil® 300/30 % (anionisches Kieselsol, 300 m²/g spez. Oberfläche, 30 Gew.-% SiO₂) vermischt und mit Wasser auf 20 % Feststoffgehalt verdünnt. Danach werden 4 g einer 20%igen Magnesiumsulfatlösung zugesetzt. Ein aus Polyester-Stapelfasern durch Kardieren, Legen und Nadeln hergestelltes Vlies von ca. 260 g/m² wird mit der o.g. Mischung getränkt und auf eine Naßaufnahme von ca. 260 g/m² abgequetscht. Es wird bei 180 bis 200 °C getrocknet.

Die Vliese aus den Beispielen 1 bis 3 werden mit Vliesen ohne SiO₂-Zusatz verglichen. Die Vliese der Beispiele 1 und 2 haben etwa gleiche Festigkeitswerte (bei Raumtemperatur gemessen) wie die ohne SiO₂-Zusatz. Die Dehnwerte bei 180 °C der erfindungsgemäßen Vliese 1 und 2 liegen etwa 20 % über den Werten der Vliese nach dem Stand der Technik.

Der Festigkeitswert des Vlieses aus Beispiel 3 lag 10 % höher als der des entsprechenden Vlieses ohne SiO₂. Die Dehnungswerte waren etwa gleich.

Die mit den erfindungsgemäßen Vliesen hergestellten Bitumendachabdeckungen haben ein besseres Dehnungsverhalten und eine größere Dimensionsstabilität bei Temperatureinwirkung als die ohne SiO₂ hergestellten und mit Bitumen beschichteten Vliese.

Patentansprüche

1. Vliese aus synthetischen Fasern sowie vernetztem Polymerisat und SiO₂ im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3, bevorzugt 2:1 bis 1:2 oder Melaminharze und SiO₂ im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 1:1.
2. Verfahren zur Herstellung von Vliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinnvliesen oder Faservliesen, anschließende Weiterver-

arbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen vernetzbarer Polymerisate oder Melaminharze zu einem Vlies mit anschließender Trocknung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles des Polymerisates oder Melaminharzes Kieselsäureol in einer Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu SiO₂ 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO₂ 10:1 bis 1:1 beträgt.

3. Trägervliese aus Vliesen gemäß Anspruch 1 mit einer Beschichtung aus Bitumen oder PVC-Plastisol.
4. Verfahren zur Herstellung von Trägervliesen durch Vernadelung, Kalandrierbehandlung oder Wärmebehandlung von aus Polymeren oder synthetischen Fasern hergestellten Spinn- oder Faservliesen, anschließende Weiterverarbeitung dieser so behandelten Vliese mit wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von vernetzbaren Polymerisaten oder Melaminharzen und anschließende Trocknung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung oder Dispersion zusätzlich oder anstelle eines Teiles des Polymerisates oder Melaminharzes Kieselsäureol in einer solchen Menge enthält, daß das Gewichtsverhältnis Polymerisat zu SiO₂ 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 beträgt oder das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu SiO₂ 10:1 bis 1:1 beträgt, und nach der Verarbeitung das Vlies mit Bitumen oder PVC-Plastisol bei Temperaturen von 160 bis 230 °C beschichtet wird.
5. Verwendung der Trägervliese gemäß Anspruch 3 als Abdeckungsmaterialien.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 0427

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US-A-2 941 904 (STALEGO) * Spalte 6, Zeile 51 - Spalte 9, Zeile 70 *	1,2,4,5	D04H1/64
A	WO-A-93 07202 (DESMEPOL B V ;METS BENJAMIN (NL)) 15.April 1993 * Seite 2, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 25 *	1	
D,A	DE-A-29 16 316 (ELEKTROKEMISKA AB) 8.November 1979 * Seite 5, Zeile 1, Absatz 4 - Seite 12, Zeile 6, Absatz 1 *	1	
A	FR-A-2 243 293 (HOECHST AG) 4.April 1975 * Seite 1, Zeile 34 - Seite 5, Zeile 31 *	1,3	
A	FR-A-2 276 279 (DOW CORNING) 23.Januar 1976 * Seite 1, Zeile 7 - Seite 9, Zeile 18; Beispiele 1-4 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			D04H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29.Mai 1995	V Beurden-Hopkins, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C00)

This Page Blank (uspto)